

РАСМАТОВА Светлана Васильевна

ФОТОЛИЗ АЗИДА СВИНЦА И  
ГЕТЕРОСИСТЕМ НА ЕГО ОСНОВЕ

02.00.04.-физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

A handwritten signature in black ink, consisting of stylized Cyrillic letters, likely the author's name, followed by a checkmark.

Кемерово 2003

Работа выполнена на кафедре неорганической химии  
Кемеровского государственного университета

Научные руководители: член - корреспондент РАН,  
доктор химических наук, профессор  
**Захаров Юрий Александрович**

доктор химических наук, профессор  
**Суровой Эдуард Павлович**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
**Иванов Федор Иванович**

кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
**Шустов Михаил Анатольевич**

Ведущая организация: Институт химии твердого тела  
и механохимии СО РАН,  
г. Новосибирск

Защита диссертации состоится 18 декабря 2003 в 10 часов на заседании  
Совета по защите диссертаций Д 212. 088. 03 при Кемеровском государст-  
венном университете (650043, г. Кемерово, 43, ул. Красная, 6)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Кемеровского госу-  
дарственного университета.

Автореферат разослан 10 ноября 2003 г.

Ученый секретарь Совета Д 212.088.03,  
доктор химических наук, профессор



**Б.А. Сечкарев**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В настоящее время в физике и химии твердого тела большое внимание уделяется исследованию физических и физико-химических процессов, протекающих в энергетических материалах, к которым относятся и азиды тяжелых металлов (АТМ), а также в гетеросистемах на их основе при различных энергетических воздействиях, в частности, под действием света. Изучение природы и закономерностей протекания элементарных химических реакций, составляющих сложный многостадийный процесс фотохимического разложения, выяснение механизма фотолиза таких гетеросистем, исследование широкого ряда факторов, влияющих на этот процесс, представляет значительный теоретический и практический интерес, связанный с возможностью направленного регулирования фотохимической чувствительности энергетических материалов.

Среди разнообразных фоточувствительных систем особое место занимают гетеросистемы " $\text{PbN}_6$  - металл (полупроводник)", один из компонентов которых ( $\text{PbN}_6$ ) необратимо разлагается под действием света.

Ранее было показано, что создание контактов азид свинца с металлами и полупроводниками приводит к изменению фотохимической и фотоэлектрической чувствительности азид свинца в области собственного поглощения  $\text{PbN}_6$  и появлению фоточувствительности в длинноволновой области. Было так же установлено, что изменение метода синтеза оказывает влияние на состояние поверхности, положение уровня Ферми, фотохимические и фотоэлектрические свойства азид свинца. Однако систематические исследования процесса фотолиза азид свинца и гетеросистем "азид свинца - металл (полупроводник) были проведены для азид одного метода синтеза, для других же методов синтеза имеются данные отдельных экспериментов. Изучение фотолиза азид свинца (гетеросистем на его основе), обладающего иными (чем исследованный) состоянием поверхности и положением уровня Ферми актуально как в практическом так и теоретическом отношении.

**Цель работы.** Исследование природы и закономерностей процесса фотолиза азид свинца (метод синтеза А6) и гетеросистем " $\text{PbN}_6(\text{A6})$  - металл (Ag, Pb, Cu, Cd, Ni)", " $\text{PbN}_6(\text{A6})$  - полупроводник (CdS, CdSe, CdTe, CdO,  $\text{Cu}_2\text{O}$ )" при воздействии света  $\lambda = 380$  нм в интервале интенсивностей  $7.95 \times 10^{14} - 5.56 \times 10^{15}$  квант $\times$ см $^{-2}$ с $^{-1}$ , при  $T = 293\text{K}$ .

### **В задачи работы входило:**

1. Определить качественный и количественный состав продуктов фотолиза азид свинца и гетеросистем " $\text{PbN}_6(\text{A6})$  - металл (Ag, Pb, Cu, Cd, Ni)", " $\text{PbN}_6(\text{A6})$  - полупроводник (CdS, CdSe, CdTe, CdO,  $\text{Cu}_2\text{O}$ )".
2. Исследовать кинетические закономерности фотолиза азид свинца и гетеросистем " $\text{PbN}_6(\text{A6})$  - металл", " $\text{PbN}_6$  - полупроводник" в зависимости от интенсивности падающего света и предварительных световых обработок.

3. Построить диаграммы энергетических зон контактов азидов свинца с металлами и полупроводниками. Установить вероятный механизм переноса носителей заряда через границу раздела " $\text{PbN}_6(\text{Аб})$  - металл", " $\text{PbN}_6(\text{Аб})$  - полупроводник"

4. Оценить эффективные константы скорости фотолиза азидов свинца, гетеросистем " $\text{PbN}_6(\text{Аб})$  - металл" и " $\text{PbN}_6(\text{Аб})$  - полупроводник".

5. Предложить экспериментально обоснованную модель фотолиза гетеросистем " $\text{PbN}_6(\text{Аб})$  - металл", " $\text{PbN}_6(\text{Аб})$  - полупроводник".

### **Научная новизна:**

1. Впервые проведены систематические исследования кинетических закономерностей фотолиза  $\text{PbN}_6(\text{Аб})$  и гетеросистем " $\text{PbN}_6(\text{Аб})$  - металл (Ag, Pb, Cu, Cd, Ni)", " $\text{PbN}_6(\text{Аб})$  - полупроводник (CdS, CdSe, CdTe, CdO,  $\text{Cu}_2\text{O}$ )" в зависимости от интенсивности падающего света ( $\lambda = 380$  нм) и предварительных световых обработок.

2. Впервые установлено, что твердофазным продуктом фотолиза  $\text{PbN}_6(\text{Аб})$  и гетеросистем " $\text{PbN}_6(\text{Аб})$  - металл", " $\text{PbN}_6(\text{Аб})$  - полупроводник" при  $\lambda = 380$  нм является свинец, а газообразный (азот) и твердофазный (свинец) продукты фотолиза образуются в стехиометрическом соотношении в основном на поверхности образцов.

3. Построены диаграммы энергетических зон гетеросистем " $\text{PbN}_6(\text{Аб})$  - металл" и " $\text{PbN}_6(\text{Аб})$  - полупроводник".

4. Установлен вероятный механизм переноса носителей заряда через границу раздела систем " $\text{PbN}_6(\text{Аб})$  - металл" и " $\text{PbN}_6(\text{Аб})$  - полупроводник".

5. Определены эффективные константы скорости фотолиза  $\text{PbN}_6(\text{Аб})$ , гетеросистем " $\text{PbN}_6(\text{Аб})$  - металл (Ag, Pb, Cu, Cd, Ni)" и " $\text{PbN}_6(\text{Аб})$  - полупроводник (CdS, CdSe, CdTe, CdO,  $\text{Cu}_2\text{O}$ )".

6. Впервые методом инверсионной вольтамперометрии проведен качественный и количественный анализ твердофазного продукта фотолиза азидов свинца.

7. Предложена экспериментально обоснованная модель фотолиза  $\text{PbN}_6(\text{Аб})$  в контакте с металлами и полупроводниками.

**Практическая значимость работы** заключается в том, что полученные результаты могут служить основой для создания систем с регулируемым уровнем фоточувствительности. А также позволят прогнозировать и направленно изменять поведение энергетических материалов. Методы исследования и результаты работы используются в курсе лекций «Методы исследования неорганических материалов».

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Твердофазным и газообразным продуктами фотолиза  $\text{PbN}_6(\text{Аб})$  и гетеросистем " $\text{PbN}_6(\text{Аб})$  - металл", " $\text{PbN}_6(\text{Аб})$  - полупроводник" являются свинец и азот.

2. Твердофазный и газообразный, продукты фотолиза  $\text{PbN}_6(\text{Аб})$  и гетеросистем " $\text{PbN}_6(\text{Аб})$  - металл (Ag, Pb, Cu, Cd, Ni)", " $\text{PbN}_6(\text{Аб})$  - полупроводник (CdS, CdSe, CdTe, CdO,  $\text{Cu}_2\text{O}$ )" образуются в стехиометрических соотношениях и в основном на поверхности образцов.

3. Лимитирующей стадией процесса фотолиза  $\text{PbN}_6$  (Аб) и гетеросистем " $\text{PbN}_6$ (Аб) - металл (Ag, Pb, Cu, Cd, Ni)", " $\text{PbN}_6$ (Аб) - полупроводник (CdS, CdSe, CdTe, CdO,  $\text{Cu}_2\text{O}$ )" является диффузия анионных вакансий к нейтральному центру.

4. Модель фотолиза гетеросистем " $\text{PbN}_6$  - металл (полупроводник)", включающая стадии генерации, рекомбинации, перераспределения носителей заряда, образования твердофазного и газообразного продуктов разложения, формирования микрогетерогенных систем азид-металл (продукт фотолиза).

**Апробация работы:** Основные результаты диссертационной работы обсуждались и докладывались на Международной конференции "Физико-химические процессы в неорганических материалах" (г. Кемерово, 2001); Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов - 2002" (г. Москва 2002 г), XL Международной научной студенческой конференции "Студент и научно - технический прогресс" (г. Новосибирск, 2002), XXIX конференция студентов и молодых ученых КемГУ (Кемерово, 2002); XXX апрельской конференции молодых ученых КемГУ (Кемерово, 2003); Второй областной конференции "Молодые ученые Кузбассу" (Кемерово, 2003); XLI Международной научной студенческой конференции "Студент и научно - технический прогресс" (г. Новосибирск, 2003), четвертой всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт - Петербург, 2002); 12 - Международной конференции по радиационной физике и химии неорганических материалов РФХ -12 (Томск, 2003); II - Всероссийской конференции молодых ученых «Материаловедение, технологии и экология в третьем тысячелетии» (Томск, 2003)

**Публикации:** Результаты работы изложены в 18 научных публикациях. Список публикаций приводится в конце автореферата.

**Структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы из 127 наименований и содержит 117 страниц машинописного текста, включая 33 рисунка и 17 таблиц.

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи работы, основные положения выносимые на защиту, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

**В первой главе** проводится аналитический обзор, имеющихся литературных данных по: кристаллографическим, оптическим свойствам, энергетической структуре  $\text{PbN}_6$ , фотоэлектрическим, электрофизическим свойствам азид свинца и гетеросистем " $\text{PbN}_6$ - металл" и " $\text{PbN}_6$  - полупроводник". Проведен анализ существующих представлений о механизмах фотохимического разложения азидов тяжелых металлов.

**Во второй главе** описана методика синтеза азид свинца марка Аб, способы приготовления образцов и методики проведения эксперимента.

Азид свинца марки Аб синтезировали методом двухструйной кристаллизации, одновременно сливая водные 0,2 н. растворы дважды перекристаллизованного технического азид натрия и нитрата свинца (марки х.ч.) при pH 3 и T = 293 К в течение 1 -2 секунд. Образцы для исследований

3 и  $T = 293 \text{ K}$  в течение 1-2 секунд. Образцы для исследований готовили перемешиванием (в сухом состоянии и в этиловом спирте) соответствующих навесок азидов свинца и полупроводников с последующей сушкой и прессованием при давлении  $4 \times 10^3 \text{ кг.см}^{-2}$  таблеток диаметром 0.5 - 1 см. Кроме того, тонкие пленки металлов и полупроводников наносили методом термического испарения в вакууме ( $P = 1 \times 10^{-3} \text{ Па}$ ), используя вакуумный универсальный пост ВУП - 5М, на освещаемую поверхность таблеток  $\text{PbN}_6$  (Аб).

В качестве добавок были специально подобраны такие металлы (Ag, Ni, Cd, Cu, Pb) и полупроводники п - типа (CdS, CdSe, CdTe, CdO) и р - типа ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), которые отличаются от азидов свинца работой выхода электрона.

Исследование фотолиза азидов свинца и гетеросистем азидов свинца - металл (полупроводник) проводили масс - спектрометрическим методом, измеряя скорость выделения газообразного продукта разложения ( $V_f$ ) при  $T=293\text{K}$  в высоком вакууме ( $P = 1 \times 10^{-5} \text{ Па}$ ). В качестве датчика при измерении  $V_f$  использовали лампу РМО - 4С омегатронного масс - спектрометра ИПДО - 1, настроенного на частоту регистрации азота. Количество фотолитического свинца определяли методом инверсионной вольтамперометрии (ИВА). Спектры диффузного отражения (ДО) до и после облучения образцов измеряли на спектрофотометре SPECORD - M40 с приставкой на отражение  $8^\circ \text{d}$ .

В качестве источников излучения применяли ртутную (ДРТ - 250) лампу. Для выделения требуемого спектрального диапазона излучения использовали набор светофильтров и цветных стекол. Для определения интенсивности излучения применяли радиационный термоэлемент РТ - 0589.

**В третьей главе** рассматриваются закономерности образования газообразного продукта фотолиза  $\text{PbN}_6$ (Аб) и гетеросистем на его основе в зависимости от интенсивности падающего света и времени облучения.

Показано, что кинетические кривые  $V_f$   $\text{PbN}_6$ (Аб) и гетеросистем " $\text{PbN}_6$ (Аб) - металл (Ag, Pb, Си, Cd, Ni)", " $\text{PbN}_6$ (Аб) - полупроводник (CdS, CdSe, CdTe, CdO,  $\text{Cu}_2\text{O}$ )" подобны, форма кинетических кривых зависит от интенсивности падающего света. Показано, что, независимо от соотношений термодинамических работ выхода контактирование  $\text{PbN}_6$ (Аб) с металлами и полупроводниками п-и р- типа приводит к уменьшению  $V_f$   $\text{PbN}_6$ (Аб). Установлено, что при освещении образцов  $\lambda = 380 \text{ нм}$  (интенсивность  $3.17 \times 10^{15} \text{ квант} \times \text{см}^{-2} \times \text{с}^{-1}$ ) реализуются кинетические кривые, состоящие из четырех участков (рис. 1, кривая а): начальный нестационарный (с максимумом) - I; стационарный - II; участок возрастания - III; участок насыщения - IV. Снижение интенсивности падающего света ( $1 < 1 \times 10^{14} \text{ квант} \times \text{см}^{-2} \times \text{с}^{-1}$ ) приводит к уменьшению начального максимума на кривых  $V_f$ . Повторное освещение образцов, после предварительного прерывания света на I участке, приводит к уменьшению начального максимума (рис.1, кривая б). При этом  $V_f$  на II, III, IV участках кинетических кривых не изменяется. При облучении после предварительной засветки до II участка кинетической кривой  $V_f$  начальный максимум не восстанавливается (рис 2, кривая с). Предварительное экспонирование образцов до участка IV приводит к монотонному увеличе-

нию  $V_f$  (рис. 2, кривая с). Из линейных анаморфоз темного постгазовыделения в координатах  $\ln C_{N_2} = f(\tau)$  оценили константы скорости ( $k$ ) после прерывания освещения на разных участках кинетических кривых  $V_f$  (табл. 1).

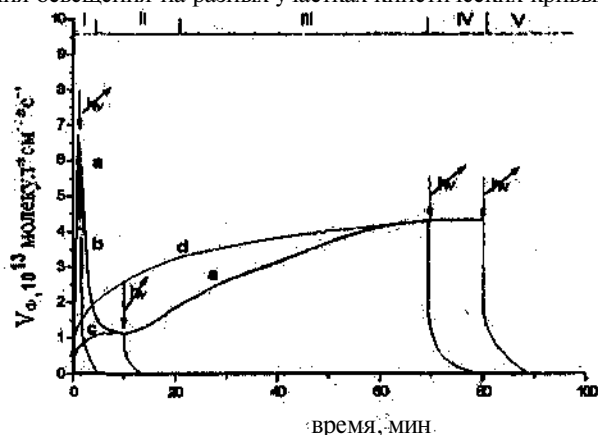


Рис 1. Кинетические кривые скорости фотолиза  $PbN_6(A6)$  до (а) и после прерывания света на I (кривая b), II (кривая c), III (кривая d) участках ( $I=3.17 \times 10^{15}$  квант/см<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>;  $\lambda=380$  нм)

Таблица 1. Константы скорости темного постгазовыделения

Образец	Константа $k$ , с <sup>-1</sup>		
	Участок I	Участок II	Участок IV
$PbN_6(A6)$	$(3.91 \pm 0.11) \times 10^{-2}$	$(2.46 \pm 0.11) \times 10^{-2}$	$(2.70 \pm 0.15) \times 10^{-3}$
$PbN_6(A6) - Pb$	$(3.10 \pm 0.17) \times 10^{-2}$	$(2.60 \pm 0.10) \times 10^{-2}$	$(2.80 \pm 0.10) \times 10^{-3}$
$PbN_6(A6) - Cd$	$(3.40 \pm 0.13) \times 10^{-2}$	$(2.90 \pm 0.04) \times 10^{-2}$	$(2.67 \pm 0.20) \times 10^{-3}$
$PbN_6(A6) - Ni$	$(3.31 \pm 0.17) \times 10^{-2}$	$(2.75 \pm 0.05) \times 10^{-2}$	$(2.80 \pm 0.08) \times 10^{-3}$
$PbN_6(A6) - Ag$	$(3.75 \pm 0.15) \times 10^{-2}$	$(2.23 \pm 0.15) \times 10^{-2}$	$(2.92 \pm 0.34) \times 10^{-3}$
$PbN_6(A6) - Cu$	$(3.24 \pm 0.12) \times 10^{-2}$	$(2.67 \pm 0.11) \times 10^{-2}$	$(2.71 \pm 0.21) \times 10^{-3}$
$PbN_6(A6) - Cu_2O$	$(3.20 \pm 0.13) \times 10^{-2}$	$(3.00 \pm 0.09) \times 10^{-2}$	$(3.25 \pm 0.05) \times 10^{-3}$
$PbN_6(A6) - CdTe$	$(3.80 \pm 0.04) \times 10^{-2}$	$(3.65 \pm 0.05) \times 10^{-2}$	$(3.18 \pm 0.08) \times 10^{-3}$
$PbN_6(A6) - CdS$	$(3.41 \pm 0.22) \times 10^{-2}$	$(3.49 \pm 0.14) \times 10^{-2}$	$(3.26 \pm 0.14) \times 10^{-3}$
$PbN_6(A6) - CdSe$	$(3.43 \pm 0.13) \times 10^{-2}$	$(3.38 \pm 0.17) \times 10^{-2}$	$(3.27 \pm 0.17) \times 10^{-3}$
$PbN_6(A6) - CdO$	$(3.33 \pm 0.16) \times 10^{-2}$	$(3.20 \pm 0.13) \times 10^{-2}$	$(3.35 \pm 0.15) \times 10^{-3}$

В четвертой главе приведены результаты работы по идентификации твердофазного продукта фотолиза  $PbN_6(A6)$  и гетеросистем « $PbN_6(A6)$  - металл (полупроводник)» и рассматриваются закономерности его формирования.

Для идентификации твердофазного продукта фотолиза азид свинца в высоком вакууме  $1 \times 10^{-5}$  Па воспользовались следующим подходом. Для об-

наружения частиц металла в диэлектриках авторы<sup>1</sup> предложили сопоставить экспериментально наблюдаемую зависимость фототока от частоты излучения с током фотоэмиссии на границе раздела "металл - диэлектрик".

В соответствии с теорией ток фотоэмиссии на границе металл-диэлектрик при освещении, определяется формулой<sup>1</sup>:

$$I = A(\omega - \omega_0)^2 f(\gamma),$$

где:  $\omega_0$  - красная граница фотоэффекта  $A$  - константа, определяемая свойствами металла и границы раздела;;  $\gamma = (\omega - \omega_0)/E_a$  - характеристический параметр;;  $E_a = 33,5 \times e^{-2} m/m_0$  - характеристическая энергия;  $m_0$  - масса электрона,  $m$  - эффективная масса;  $\epsilon$  - диэлектрическая проницаемость среды,  $h$  - постоянная Планка.  $f(\gamma)$  - табулированная функция.

Красную границу фотоэффекта для предварительно экспонированного азида свинца установили путем спрямления длинноволнового участка экспериментальных кривых спектрального распределения фототока в координатах  $I^{1/2}$  от  $h\omega$ . Аппроксимируя полученную прямую до пересечения с осью абсцисс определили значение  $\omega_0$ . Для образцов  $PbN_6$  (А6) подвергнутых предварительной обработке светом из области собственного поглощения  $\lambda = 380$  нм (до IV участка кинетических кривых Vф) красная граница фотоэффекта составляет 1,45эВ (854 нм).

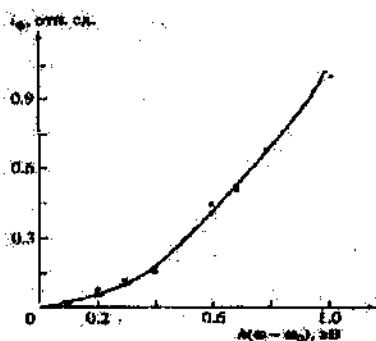


Рис. 2. Сопоставление расчетных и экспериментальных ( $m$ ) значений тока фотоэмиссии и фототока в относительных единицах

Установлено совпадение теоретических значений тока фотоэмиссии и экспериментально наблюдаемых значений фототока (рис. 2) для  $PbN_6$  (А6) (предварительно обработанного светом  $\lambda = 380$  нм). Этот факт свидетельствует о том, что образующиеся при фотолизе азид свинца в вакууме ( $P = 1 \times 10^{-5}$  Па) частицы обладают металлическими свойствами.

Методом инверсионной вольтамперометрии (ИВА) был проведен качественный и количественный анализ твердофазного продукта фотолиза

<sup>1</sup> Барщевский Б.У., Гуревич Ю.Я. Частицы металла в диэлектриках//Физика твердого тела,- 1970.- Т. 12.- С.3380-3382



$\text{PbN}_6(\text{Аб})$ . Данные анализа приведены в таблице 2. По кривым скорости фотолитиза определяли количество выделившегося азота в зависимости от времени облучения, рассчитав площади ( $S$ ) под соответствующими участками. Количество фотолитического свинца  $\text{C}_{\text{меф}}$ , согласно уравнению  $\text{PbN}_6 \rightarrow \text{Pb} + 3\text{N}_2$ , рассчитывали  $\text{N}_{\text{мольPb}} = 3\text{N}_{\text{мольN}_2}$

Таблица 2 Количество свинца, оцененное по кривым скорости фотолитиза ( $\text{C}_{\text{меф}}$ ) и определенное методом ИВА ( $\text{C}_{\text{ива}}$ )

Время, мин	$\text{C}_{\text{меф}}$ , моль/см <sup>2</sup>	$\text{C}_{\text{ива}}$ , моль/см <sup>2</sup>
5	$(1.99 \pm 0.11) \times 10^{-9}$	-
10	$(3.15 \pm 0.17) \times 10^{-9}$	-
16	$(4.675 \pm 0.25) \times 10^{-9}$	-
20	$(5.77 \pm 0.31) \times 10^{-9}$	-
30	$(8.926 \pm 0.47) \times 10^{-9}$	$(8.54 \pm 1.28) \times 10^{-9}$
40	$(1.27 \pm 0.07) \times 10^{-8}$	$(0.92 \pm 0.09) \times 10^{-8}$
50	$(1.73 \pm 0.09) \times 10^{-8}$	$(1.52 \pm 0.18) \times 10^{-8}$
60	$(2.25 \pm 0.12) \times 10^{-8}$	$(2.09 \pm 0.25) \times 10^{-8}$
70	$(2.81 \pm 0.15) \times 10^{-8}$	$(2.64 \pm 0.32) \times 10^{-8}$

Видно, что определенные разными методами количества свинца имеют близкие значения.

Длинноволновый край ДО азида свинца находится в области  $\lambda < 410$  нм. Обработка светом  $\lambda = 365$  нм в интервале интенсивностей  $7.95 \times 10^{14}$  -  $5.56 \times 10^{15}$  квантхсм<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup> наряду с отсутствием заметных эффектов в собственной области поглощения азид свинца при  $\lambda \leq 365$  нм существенно меняет вид спектральных кривых ДО в области  $\lambda \geq 365$  нм.

Создание гетеросистем  $\text{PbN}_6(\text{Аб})$  - металл (полупроводник) приводит к уменьшению ДО  $\text{PbN}_6(\text{Аб})$  в области  $\lambda = 400$  - 850 нм. По мере увеличения содержания металлов, полупроводников в смесях с азидом свинца ДО образцов уменьшается. Обработка образцов светом из области собственного поглощения азид свинца приводит к значительным изменениям спектральных кривых ДО. При временах облучения образцов, соответствующих временам реализации нестационарного (I) и стационарного (II) участков кинетических кривых  $V_{\text{ф}}$ , наряду с уменьшением ДО в диапазоне  $\lambda = 400$  - 850 нм на спектральных кривых ДО проявляются размытые максимумы при  $\lambda = 470$  и 600 нм (контакт с полупроводниками),  $\lambda \approx 440$  нм  $\lambda \approx 620$  нм (контакт с металлами). Дальнейшее увеличение времени световой обработки до участка возрастания  $V_{\text{ф}}$  (III) приводит к уширению полос и смещению максимумов в длинноволновую область спектра (рис. 3). Хранение облученных образцов в

течении 24 часов при  $T = 293 \text{ К}$  и  $P = 101.3 \text{ кПа}$  приводит к частичному восстановлению ДО образцов в области  $\lambda \geq 400 \text{ нм}$ . В результате сопоставления кривых зависимости площадей ( $S$ ), соответствующих изменению отражательной способности с кинетическими кривыми образования фотолитического металла ( $N_{\text{мс}}$ ) при различных временах и интенсивностях падающего света было установлено их удовлетворительное совпадение (рис. 4). Установленные экспериментальные факты прямо свидетельствуют о том, что: твердофазным продуктом фотолиза азида свинца является свинец; твердофазный и газообразный продукты фотолиза  $\text{PbN}_6(\text{A}_0)$  образуются в стехиометрическом соотношении, в основном на поверхности образцов. В таблице 3 приведены значения констант скорости образования фотолитического свинца, оцененные по тангенсу угла наклона зависимостей  $\ln S = f(\tau)$  и  $\ln C_{\text{мс}} = f(\tau)$

Для определения лимитирующей стадии процесса роста частиц фотолитического свинца оценили время, в течение которого подвижная анионная вакансия нейтрализует электрон или диффундирует к нейтральному центру<sup>2</sup>.

Время релаксации по механизму дрейфа равно максвелловскому времени релаксации

$$\tau_i = \epsilon / 4\pi\sigma,$$

где  $\epsilon$  - диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon_{\text{PbN}_6} = 6$ )  $\sigma$  - удельная проводимость при  $T = 293 \text{ К}$  ( $\sigma_{\text{PbN}_6} \approx 1 \times 10^{-12} \text{ ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ ),  $\tau_i = 0,4 \text{ с}$ .

Константа скорости фотолиза при этом составит  $k^I = 2,5 \text{ с}^{-1}$ .

Время релаксации при диффузионном протекании процесса может быть оценено:

$$\tau_d = e^2 / \sigma \times k_b \times a \times T,$$

где  $e$  - заряд электрона;  $a$  - постоянная решетки ( $a_{\text{PbN}_6} = 8 \times 10^{-10} \text{ см}$ );  $T = 293 \text{ К}$ ,  $k_b$  - постоянная Больцмана. При  $T = 293 \text{ К}$   $\tau_d = 80 \text{ с}$ . Константа скорости фотолиза при этом составит  $k^{II} = 1,25 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ .

Удовлетворительное совпадение констант скорости фотолиза и темного постгазовыделения (табл 3) с  $k^{II}$  дают основания предполагать, что лимитирующей стадией процесса фотолиза является диффузия анионных вакансий к нейтральному центру.

<sup>2</sup> Мейляр Г.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. -М.: Наука, 1972. -399с.

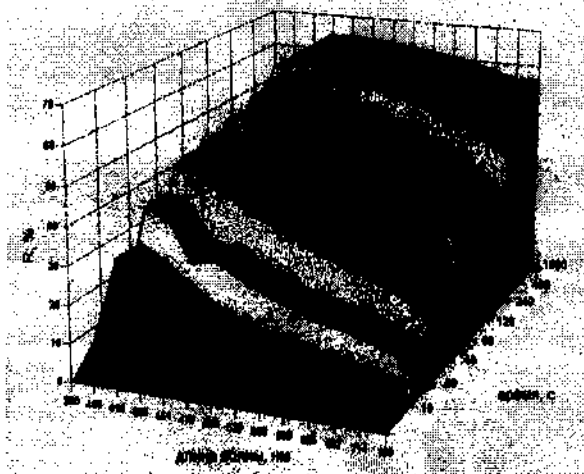


Рис.3. Изменение отражательной способности PbN<sub>6</sub>(A6) в зависимости от времени облучения светом  $\lambda=380$  нм и  $I=3.17 \cdot 10^{15}$ , квантхсм<sup>-2</sup>хв<sup>-1</sup>.

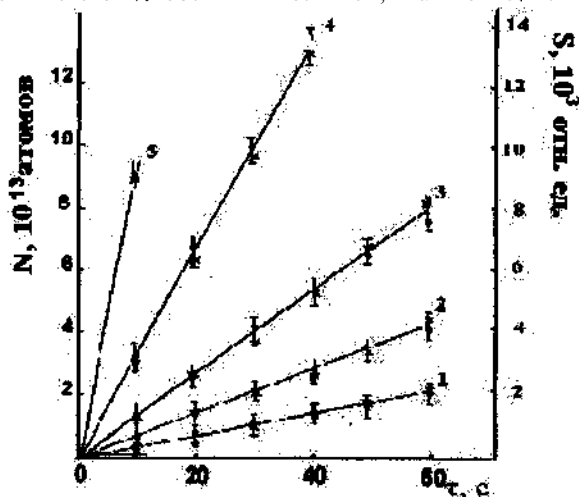


Рис 4. Сопоставление количества фотолитического свинца  $N$  (х) и площадей  $S$  (•), соответствующих изменению диффузного отражения PbN<sub>6</sub>(A6) в зависимости от интенсивности падающего света  $\lambda=380$  нм: 1 —  $7.95 \times 10^{15}$ ; 2 —  $1.27 \times 10^{15}$ ; 3 —  $2.00 \times 10^{15}$ ; 4 —  $3.17 \times 10^{15}$ ; 5 —  $5.56 \times 10^{15}$  квантхсм<sup>-2</sup>хс<sup>-1</sup>

Таблица 3. Константы скорости фотолиза  $\text{PbN}_6$  (Аб) и гетеросистем « $\text{PbN}_6$  (Аб) - (металл)полупроводник» рассчитанные по кинетическим кривым скорости фотолиза ( $k_{\text{ф}}$ ) и спектрам диффузного отражения ( $k_{\text{до}}$ )

Образец	Интенсивность, $\text{л} \times \text{см}^{-2} \times \text{с}^{-1}$	$k_{\text{ф}}$ ,	$k_{\text{до}}$
$\text{PbN}_6(\text{Аб})$	$7.95 \times 10^{14}$	$(4.22 \pm 0.21) \times 10^{-2}$	$(4.22 \pm 0.21) \times 10^{-2}$
$\text{PbN}_6(\text{Аб})$	$1.27 \times 10^{15}$	$(4.67 \pm 0.24) \times 10^{-2}$	$(4.67 \pm 0.24) \times 10^{-2}$
$\text{PbN}_6(\text{Аб})$	$2.00 \times 10^{15}$	$(4.67 \pm 0.24) \times 10^{-2}$	$(4.67 \pm 0.24) \times 10^{-2}$
$\text{PbN}_6(\text{Аб})$	$3.17 \times 10^{15}$	$(5.90 \pm 0.31) \times 10^{-2}$	$(5.80 \pm 0.30) \times 10^{-2}$
$\text{PbN}_6(\text{Аб})$	$5.56 \times 10^{15}$	$(3.50 \pm 0.17) \times 10^{-2}$	$(3.66 \pm 0.18) \times 10^{-2}$
$\text{PbN}_6(\text{Аб}) - \text{Pb}$	$3.17 \times 10^{15}$	$(3.50 \pm 0.17) \times 10^{-2}$	$(3.20 \pm 0.20) \times 10^{-2}$
$\text{PbN}_6(\text{Аб}) - \text{Cd}$	$7.95 \times 10^{14}$	$(3.72 \pm 0.22) \times 10^{-2}$	$(3.57 \pm 0.21) \times 10^{-2}$
$\text{PbN}_6(\text{Аб}) - \text{Cd}$	$1.27 \times 10^{15}$	$(3.6 \pm 0.21) \times 10^{-2}$	$(3.5 \pm 0.20) \times 10^{-2}$
$\text{PbN}_6(\text{Аб}) - \text{Cd}$	$2.00 \times 10^{15}$	$(4.97 \pm 0.25) \times 10^{-2}$	$(5.3 \pm 0.29) \times 10^{-2}$
$\text{PbN}_6(\text{Аб}) - \text{Cd}$	$3.17 \times 10^{15}$	$(4.95 \pm 0.24) \times 10^{-2}$	$(4.63 \pm 0.23) \times 10^{-2}$
$\text{PbN}_6(\text{Аб}) - \text{Cd}$	$5.56 \times 10^{15}$	$(4.97 \pm 0.25) \times 10^{-2}$	$(4.93 \pm 0.24) \times 10^{-2}$
$\text{PbN}_6(\text{Аб}) - \text{Ni}$	$3.17 \times 10^{15}$	$(4.10 \pm 0.34) \times 10^{-2}$	$(3.60 \pm 0.28) \times 10^{-2}$
$\text{PbN}_6(\text{Аб}) - \text{Cu}_2\text{O}$	$7.95 \times 10^{14}$	$(4.50 \pm 0.14) \times 10^{-2}$	$(4.24 \pm 0.11) \times 10^{-2}$
$\text{PbN}_6(\text{Аб}) - \text{Cu}_2\text{O}$	$1.27 \times 10^{15}$	$(4.20 \pm 0.09) \times 10^{-2}$	$(4.80 \pm 0.44) \times 10^{-2}$
$\text{PbN}_6(\text{Аб}) - \text{Cu}_2\text{O}$	$2.00 \times 10^{15}$	$(4.67 \pm 0.36) \times 10^{-2}$	$(4.63 \pm 0.34) \times 10^{-2}$
$\text{PbN}_6(\text{Аб}) - \text{Cu}_2\text{O}$	$3.17 \times 10^{15}$	$(4.36 \pm 0.13) \times 10^{-2}$	$(4.80 \pm 0.44) \times 10^{-2}$
$\text{PbN}_6(\text{Аб}) - \text{CdTe}$	$7.95 \times 10^{14}$	$(3.65 \pm 0.20) \times 10^{-2}$	$(3.64 \pm 0.23) \times 10^{-2}$
$\text{PbN}_6(\text{Аб}) - \text{CdTe}$	$1.27 \times 10^{15}$	$(4.50 \pm 0.22) \times 10^{-2}$	$(4.66 \pm 0.23) \times 10^{-2}$
$\text{PbN}_6(\text{Аб}) - \text{CdTe}$	$2.00 \times 10^{15}$	$(1.00 \pm 0.20) \times 10^{-2}$	$(3.96 \pm 0.20) \times 10^{-2}$
$\text{PbN}_6(\text{Аб}) - \text{CdTe}$	$3.17 \times 10^{15}$	$(4.56 \pm 0.23) \times 10^{-2}$	$(4.60 \pm 0.23) \times 10^{-2}$
$\text{PbN}_6(\text{Аб}) - \text{CdS}$	$7.95 \times 10^{14}$	$(3.70 \pm 0.18) \times 10^{-2}$	$(3.70 \pm 0.18) \times 10^{-2}$
$\text{PbN}_6(\text{Аб}) - \text{CdS}$	$1.27 \times 10^{15}$	$(4.36 \pm 0.22) \times 10^{-2}$	$(4.10 \pm 0.21) \times 10^{-2}$
$\text{PbN}_6(\text{Аб}) - \text{CdS}$	$2.00 \times 10^{15}$	$(4.34 \pm 0.22) \times 10^{-2}$	$(4.10 \pm 0.20) \times 10^{-2}$
$\text{PbN}_6(\text{Аб}) - \text{CdS}$	$3.17 \times 10^{15}$	$(4.30 \pm 0.21) \times 10^{-2}$	$(4.46 \pm 0.22) \times 10^{-2}$

В пятой главе рассматриваются фотоэлектрические и фотохимические процессы в гетеросистемах " $\text{PbN}_6$  (Аб) металл(полупроводник)".

Для выяснения механизма фотолиза азид свинца и причин влияния металлов и полупроводников на фотохимическую чувствительность  $\text{PbN}_6(\text{Аб})$  были проведены оценки некоторых энергетических параметров контактов азид свинца с металлами и полупроводниками (табл. 4) и построены диаграммы энергетических зон гетеросистем " $\text{PbN}_6(\text{Аб})$  - металл (полупроводник)", которые приведены на рис. 5.

Таблица 4. Параметры контактов "PbN<sub>6</sub>(Аб) - металл (полупроводник)"

Образец	Величина изгиба зон V <sub>D</sub> , эВ		Толщина слоя объемного заряда d, м		Разрыв в зонах, эВ	
	V <sub>D</sub> , эВ PbN <sub>6</sub>	V <sub>D</sub> , эВ п/п	PbN <sub>6</sub>	п/п	B.3 ΔE <sub>v</sub>	3.3 ΔE <sub>v</sub>
PbN <sub>6</sub> (Аб) – Pb			8.5×10 <sup>-5</sup>			
PbN <sub>6</sub> (Аб) – Cd			8.5×10 <sup>-5</sup>			
PbN <sub>6</sub> (Аб) – Ag			6.0×10 <sup>-4</sup>			
PbN <sub>6</sub> (Аб) – Ni			4.0×10 <sup>-4</sup>			
PbN <sub>6</sub> (Аб) – CdS	0.099	1.17×10 <sup>-7</sup>	0.21×10 <sup>-3</sup>	0.72×10 <sup>-9</sup>	1.32	2.40
PbN <sub>6</sub> (Аб) – Cu <sub>2</sub> O	0.328	0.001	0.43×10 <sup>-3</sup>	0.37×10 <sup>-5</sup>	0.27	1.13
PbN <sub>6</sub> (Аб) – CdTe	0.154	0.41×10 <sup>-7</sup>	0.94×10 <sup>-3</sup>	0.35×10 <sup>-9</sup>	0.12	2.18

На основании экспериментальных значений темнового тока в гетеропереходах под действием внешнего напряжения построены ВАХ, которые описываются уравнениями<sup>3</sup>:

$$I = B \times [\exp(q(U - iR)/nkT) - 1] \quad (\text{для PbN}_6(\text{Аб}) - \text{Cu}_2\text{O})$$

$$I = A \times \exp[-q(\Delta E_v - V_{d2})/kT] [\exp(q(U_2 - iR)/nkT) - \exp(-q(U_1 - iR)/nkT)]$$

$$(\text{для PbN}_6(\text{Аб}) - \text{CdS})$$

$$I = A \times \exp[-q(\Delta E_v + V_d)/kT] [\exp(q(U - iR)/nkT) - 1] \quad (\text{для PbN}_6(\text{Аб}) - \text{CdTe})$$

Параметр  $iR$ , учитывает падение напряжения в системе и физические свойства гетеропереходов. Показано, что для гетеросистем "PbN<sub>6</sub>-полупроводник" данные уравнения удовлетворительно описывают экспериментальные ВАХ. Значения  $iR$ ,  $n$  приведены в таблице 5. Из анализа экспериментальных и теоретических ВАХ установлено, что перенос носителей заряда через контакт «PbN<sub>6</sub>(Аб) - полупроводник» осуществляется над энергетическими барьерами.

Таблица 5. Значения некоторых параметров ВАХ для гетеросистем "PbN<sub>6</sub>-полупроводник"

Гетеросистема	PbN <sub>6</sub> -Cu <sub>2</sub> O	PbN <sub>6</sub> -CdS	PbN <sub>6</sub> -CdTe
N	20	5	16
iR	0.05	0.01	0.01

<sup>3</sup>Шарма Б.Л., Пурохит Р.К. Полупроводниковые гетеропереходы. М.: Сов. радио, 1979. 232 с.

<sup>4</sup>Милне А, Фойхт Д. Гетеропереходы и переходы металл - полупроводник. М.: Мир, 1996. 432 с.

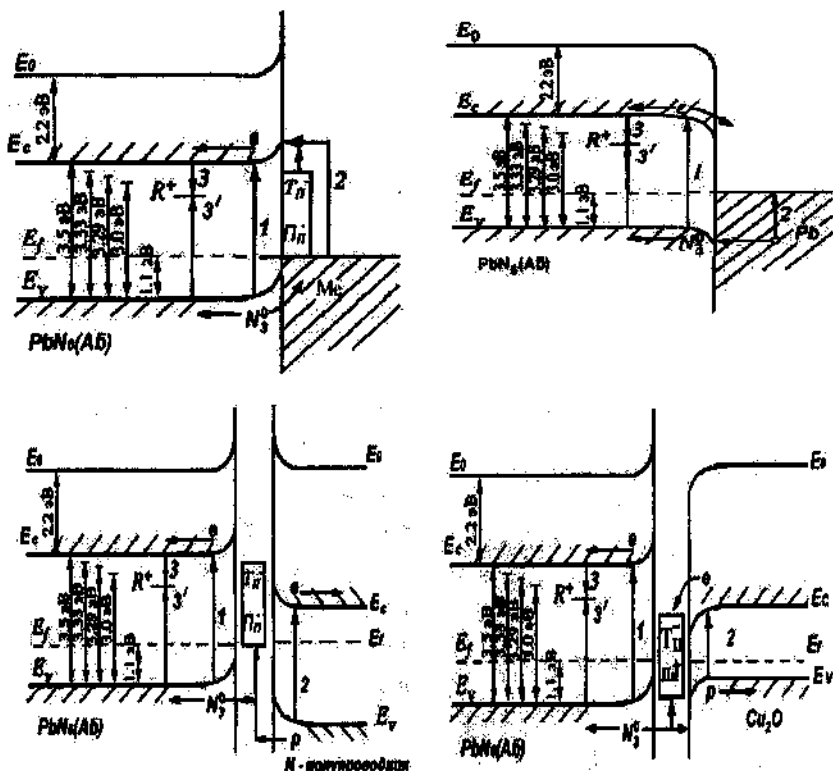


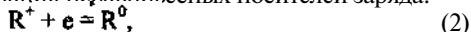
Рис. 5 Диаграммы энергетических зон гетеросистем : а) « $\text{PbN}_6(\text{AB})$  - Cd, Pb, Ni, Ag; б) " $\text{PbN}_6(\text{AB})$  - Pb"; в) " $\text{PbN}_6(\text{AB})$  - n-полупроводник"; г) " $\text{PbN}_6(\text{AB})$  - p-полупроводник".

При воздействии на образцы азид свинца света из области собственного поглощения азид свинца, по нашему мнению протекают следующие реакции:

- 1) генерация электрон — дырочных пар в азиде свинца:



- 2) рекомбинация неравновесных носителей заряда:



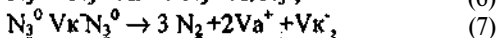
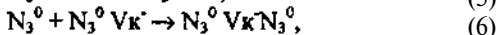
где  $\text{R}^+$  центр рекомбинации.

- 3) переход дырок на уровни собственных поверхностных электронных состояний  $\text{T}_\pi^1$



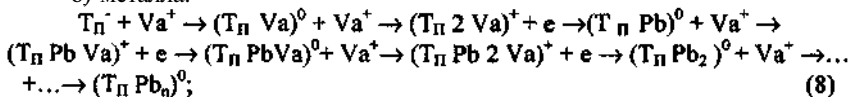
- 4) образование конечных продуктов разложения:

а) азота:



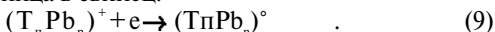
где  $VK^-$  и  $Va^+$  - катионная и анионная вакансии;

б) металла:

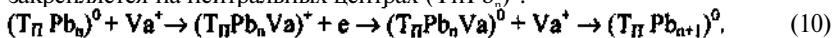


5) формирование в процессе роста частиц фотолитического металла микрогетерогенных систем " $PbN_6(Aб)$  - Pb (продукт фотолиза)".

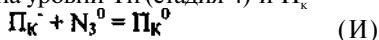
Генерированные в области пространственного заряда азид свинца пары носителей перераспределяются в контактном поле, сформированном из-за несоответствия между термоэлектронными работами выхода  $PbN_6(Aб)$  и фотолитического свинца, с переходом неравновесных электронов из зоны проводимости азид свинца в свинец:



Одновременно имеет место фотоэмиссия дырок из фотолитического свинца в валентную зону азид свинца. Подвижная анионная вакансия  $Va^+$  закрепляется на нейтральных центрах  $(T_{II} Pb_n)^0$ :



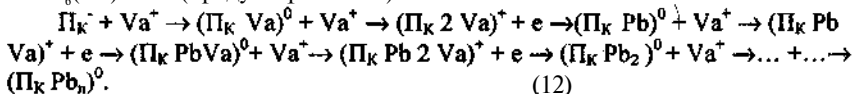
При воздействии на гетеросистемы " $PbN_6(Aб)$  - металл" света из области собственного поглощения азид свинца, также как и для  $PbN_6(Aб)$ , имеют место стадии генерации (1) и рекомбинации (2) электрон - дырочных пар в азиде свинца. Генерируемые в области пространственного заряда азид свинца неравновесные носители заряда перераспределяются в контактном поле, которое обусловлено несоответствием работ выхода контактирующих партнеров, наличием  $T_{II}$  и поверхностных электронных состояний контакта  $P_{K^-}$  с переходом дырок на уровни  $T_{II}$  (стадия 4) и  $P_{K^-}$



Одновременно имеет место фотоэмиссия электронов с уровней  $P_{K^-}$  (либо непосредственно из металлов на уровни  $P_{K^-}$ ) в зону проводимости азид свинца.

При воздействии на гетеросистемы " $PbN_6(Aб)$  - металл" света из области  $\lambda = 510 - 400$  нм имеет место фотоэмиссия электронов с уровней  $P_{K^-}$  (либо непосредственно из металлов на уровни  $P_{K^-}$ ) в зону проводимости азид свинца. Одновременно с отмеченными переходами, которые приводят к смещению энергетических уровней у азид свинца, имеют место потоки равновесных носителей заряда через границу раздела. В итоге, концентрация дырок в области пространственного заряда азид свинца будет изменяться по сравнению с концентрацией их в индивидуальном азиде. Результирующее изменение концентрации дырок в области пространственного заряда азид свинца приводит к соответствующему изменению  $Vф$  по принимаемым для фотолиза азидов тяжелых металлов реакциям образования азота (стадии 5-7).

Наблюдаемое уменьшение  $V_f$  на начальном участке (I) кинетических кривых в процессе и после экспонирования образцов (рис. 2) подтверждает необратимый расход поверхностных центров. В процессе роста частиц фотолитического металла формируются микрогетерогенные системы "PbN<sub>6</sub>(Аб) - Pb (продукт фотолиза)":

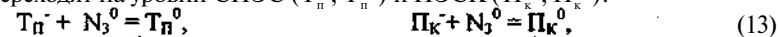


При больших степенях превращения фотоэлектрические процессы в гетеросистемах "азид свинца — металл" будут в значительной степени определяться фотоэлектрическими процессами на границе раздела "PbN<sub>6</sub>(Аб) - Pb (продукт фотолиза)".

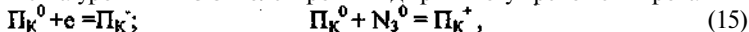
При воздействии на гетеросистемы PbN<sub>6</sub>(Аб) - полупроводник (CdTe, CdS, CdSe, CdO, Cu<sub>2</sub>O) света из области собственного поглощения азид свинца имеет место интенсивная генерация электрон - дырочных пар в азиде свинца и полупроводнике (рис.5, переходы 1,2).

Так как квантовый выход фотолиза гетеросистем PbN<sub>6</sub>(Аб) - полупроводник при экспозиции  $\tau \leq 1$  мин составляет 0.002 - 0.010, то часть фотоиндуцированных носителей заряда рекомбинируют (рис.5, переходы 3).

Генерированные в области пространственного заряда азид свинца и полупроводников пары носителей заряда перераспределяются в контактном поле, которое обусловлено несоответствием работ выхода контактирующих партнеров, наличием  $\text{Tp}^+$  и  $\text{Pb}^+$ . Неравновесные дырки из валентной зоны азид свинца и неравновесные электроны из зоны проводимости полупроводников переходят на уровни СПЭС ( $\text{T}_n^-$ ,  $\text{T}_n^+$ ) и ПЭСК ( $\text{P}_k^-$ ,  $\text{P}_k^+$ ).



Осевшие на уровнях ПЭСК электроны и дырки могут рекомбинировать



или обмениваться с близлежащими зонами полупроводников и азид свинца.

При экспонировании гетеросистем PbN<sub>6</sub>(Аб) - полупроводник светом из области поглощения полупроводников имеет место интенсивная генерация электрон - дырочных пар в полупроводниках. Генерированные в ОПЗ полупроводников неравновесные носители заряда перераспределяются в контактном поле с переходом электронов из зоны проводимости на уровни  $\text{Tp}^+$  и  $\text{Pb}^+$ . Одновременно с отмеченными переходами, которые приводят к смещению энергетических уровней у контактирующих партнеров, имеют место потоки равновесных носителей заряда. В итоге, концентрация дырок в ОПЗ азид свинца, контактирующего с полупроводником будет изменяться по сравнению с концентрацией их в индивидуально азиде. Результирующее изменение концентрации дырок в области пространственного заряда азид свинца приведет к соответствующему понижению  $V_f$  в собственной области поглощения азид и появлению фотолиза в длинноволновой области спектра, отвечающей области поглощения и фотоэлектрической чувствительности полупроводников по принимаемым для фотолиза АТМ реакциям образова-



ния азота. При больших степенях превращения фотопроцессы в азиде свинца будут в значительной степени определяться фотоэлектрическими процессами на границе раздела "PbN<sub>6</sub>(Аб) - Pb (продукт фотолиза)".

Согласно<sup>4</sup> скорость образования металлических частиц (W) может быть выражена либо экспоненциальной либо степенной функцией.

Было установлено, что кинетические кривые V<sub>ф</sub> PbN<sub>6</sub>(Аб) и гетеросистем на его основе представляют линейную анаморфозу в координатах n/t<sup>3</sup> - W/t<sup>3</sup>, следовательно частицы металлического свинца образуются по экспоненциальному закону. Для случая экспоненциальной зависимости скорость образования ядер твердого продукта<sup>4</sup>:

$$W = 2\pi Z_0 \frac{M^2 W_{уд}^3}{d^2 m^2} (m^2 t^2 - 2mt + 2 - 2e^{-mt}),$$

где: W<sub>уд</sub> - удельная скорость процесса образования частиц - концентрация потенциальных центров, M - молярная масса (M = 207 г/моль), d - эффективная плотность свинца, (d = 11,4 г/см), g - навеска исходного вещества, m, q - коэффициенты.

Величины  $\sqrt{Y_{уд}}$  и z, можно рассчитать<sup>4</sup>:

$$W_{уд} = 2m(\beta t_{max}^3 - n_{max})/\pi g S_g,$$

$$z_0 = 3\beta d^2 / (2\pi M^2 W_{уд}^3),$$

где g = 3.53×10<sup>-6</sup> моль; S<sub>g</sub> = 1.5×10<sup>6</sup> см/моль; β - параметр, определяемый экстраполяцией анаморфозы n/t<sup>3</sup> - W/t<sup>3</sup> по оси ординат; m - параметр, определяемый по тангенсу угла наклона зависимости n/t<sup>3</sup> - W/t<sup>3</sup>.

В таблице 5 приведены значения W<sub>уд</sub> и z<sub>0</sub> для азиды свинца и гетеросистем на его основе.

Таблица 5. Значения W<sub>уд</sub> и z<sub>0</sub>

I, 10 <sup>13</sup> квант/ (см <sup>2</sup> × с)	Гетеросистема	z <sub>0</sub> , см <sup>-2</sup>	W <sub>уд</sub> , моль/ см <sup>2</sup> × с
1.27	PbN <sub>6</sub> (Аб)	1.05×10 <sup>14</sup>	6.52×10 <sup>-13</sup>
	PbN <sub>6</sub> -Cu	7.22×10 <sup>13</sup>	6.69×10 <sup>-13</sup>
	PbN <sub>6</sub> -Ni	6.67×10 <sup>13</sup>	5.87×10 <sup>-13</sup>
	PbN <sub>6</sub> -Ag	8.52×10 <sup>13</sup>	6.60×10 <sup>-13</sup>
	PbN <sub>6</sub> -Cd	9.56×10 <sup>13</sup>	6.49×10 <sup>-13</sup>
2.00	PbN <sub>6</sub> (Аб)	4.47×10 <sup>16</sup>	1.92×10 <sup>-11</sup>
	PbN <sub>6</sub> -Cu	6.94×10 <sup>14</sup>	2.22×10 <sup>-12</sup>
	PbN <sub>6</sub> -Ni	8.43×10 <sup>14</sup>	2.07×10 <sup>-12</sup>
	PbN <sub>6</sub> -Ag	1.12×10 <sup>15</sup>	1.98×10 <sup>-12</sup>
	PbN <sub>6</sub> -Cd	1.87×10 <sup>15</sup>	2.02×10 <sup>-12</sup>
3.17	PbN <sub>6</sub> (Аб)	1.77×10 <sup>15</sup>	3.15×10 <sup>-12</sup>
	PbN <sub>6</sub> -Cu	8.45×10 <sup>13</sup>	3.12×10 <sup>-12</sup>

<sup>4</sup> А.Я. Розовский Гетерогенные химические реакции. Кинетика и макрокинетика. - М.: Наука, 1980.-324с

	PbN <sub>6</sub> -Ni	$8.90 \times 10^{12}$	$2.90 \times 10^{-12}$
	PbN <sub>6</sub> -Ag	$1.17 \times 10^{13}$	$3.65 \times 10^{-12}$
	PbN <sub>6</sub> -Cd	$2.30 \times 10^{13}$	$4.03 \times 10^{-13}$
5.56	PbN <sub>6</sub> (A6)	$7.47 \times 10^{12}$	$4.49 \times 10^{-12}$
	PbN <sub>6</sub> -Cu	$2.50 \times 10^{15}$	$1.17 \times 10^{-12}$
	PbN <sub>6</sub> -Ni	$1.61 \times 10^{13}$	$6.53 \times 10^{-12}$
	PbN <sub>6</sub> -Ag	$2.30 \times 10^{13}$	$6.11 \times 10^{-12}$
	PbN <sub>6</sub> -Cd	$4.30 \times 10^{12}$	$4.13 \times 10^{-12}$
1.27	PbN <sub>6</sub> -CdS	$1.70 \times 10^{14}$	$8.50 \times 10^{-13}$
	PbN <sub>6</sub> -CdO	$7.73 \times 10^{13}$	$1.33 \times 10^{-12}$
	PbN <sub>6</sub> -CdTe	$3.37 \times 10^{14}$	$1.40 \times 10^{-12}$
	PbN <sub>6</sub> -Cu <sub>2</sub> O	$7.16 \times 10^{13}$	$2.21 \times 10^{-12}$
2.00	PbN <sub>6</sub> -CdS	$2.20 \times 10^{15}$	$2.05 \times 10^{-12}$
	PbN <sub>6</sub> -CdO	$3.50 \times 10^{14}$	$2.05 \times 10^{-12}$
	PbN <sub>6</sub> -CdTe	$2.80 \times 10^{12}$	$2.36 \times 10^{-12}$
	PbN <sub>6</sub> -Cu <sub>2</sub> O	$1.05 \times 10^{14}$	$2.12 \times 10^{-12}$
3.17	PbN <sub>6</sub> -CdS	$4.90 \times 10^{12}$	$3.10 \times 10^{-12}$
	PbN <sub>6</sub> -CdO	$1.05 \times 10^{13}$	$3.80 \times 10^{-12}$
	PbN <sub>6</sub> -CdTe	$3.80 \times 10^{12}$	$4.81 \times 10^{-12}$
	PbN <sub>6</sub> -Cu <sub>2</sub> O	$1.50 \times 10^{13}$	$6.77 \times 10^{-13}$
5.56	PbN <sub>6</sub> -CdS	$1.65 \times 10^{11}$	$4.20 \times 10^{-12}$
	PbN <sub>6</sub> -CdO	$4.60 \times 10^{11}$	$1.06 \times 10^{-11}$
	PbN <sub>6</sub> -CdTe	$4.46 \times 10^{11}$	$1.47 \times 10^{-11}$
	PbN <sub>6</sub> -Cu <sub>2</sub> O	$1.01 \times 10^{11}$	$9.59 \times 10^{-13}$

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлено, что продуктами фотохимического разложения PbN<sub>6</sub>(A6) и гетеросистем "PbN<sub>6</sub>(A6) - металл (полупроводник)" являются азот и свинец. Показано, что продукты фотолиза образуются в стехиометрическом соотношении в основном на поверхности образцов.
2. Установлено, что при воздействии на PbN<sub>6</sub>(A6) и гетеросистемы «PbN<sub>6</sub>(A6) - металл (полупроводник)» света  $\lambda=380$  нм в интервале интенсивностей падающего света  $7.95 \times 10^{14}$  -  $5.56 \times 10^{15}$  реализуются кинетические кривые состоящие из четырех участков: I - начального, II - стационарного, III - ускорения, IV - насыщения.
3. Построены диаграммы энергетических зон гетеросистем «PbN<sub>6</sub>(A6) - металл (полупроводник)». Установлено, что фототок в гетеросистемах "PbN<sub>6</sub>(A6)- полупроводник (CdTe, CdS, Cu<sub>2</sub>O)" обусловлен надбарьерным прохождением носителей через контакт.
4. Оценены эффективные константы скорости фотолиза PbN<sub>6</sub>(A6) и гетеросистем PbN<sub>6</sub>(A6) - металл (полупроводник). Установлено, что лимити-

рующей стадией фотолиза является диффузия анионных вакансий к нейтральному центру.

5. Предложена экспериментально обоснованная модель фотолиза гетеросистем « $\text{PbN}_6(\text{Aб})$  - металл» и « $\text{PbN}_6(\text{Aб})$  - (полупроводник)», включающая стадии генерации, рекомбинации, перераспределения неравновесных носителей заряда, образования конечных продуктов, формирования микрогетероструктур « $\text{PbN}_6(\text{Aб})$  - Pb (продукт фотолиза).

### **ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ**

1. Расматова, С.В. Закономерности фотолиза гетеросистем " $\text{PbN}_6(\text{AM})$  - полупроводник" / С.В. Расматова, Э.П. Суrowой, Ю.А. Захаров, Л.Н. Бугерко // Тез. Докл Международной конференции "Физико химические процессы в неорганических материалах" Кемерово, 2001. Т. I. С.219.
2. Расматова, С.В., Закономерности формирования гетероструктур "азид свинца - свинец" / С.В.Расматова, Л.Н. Бугерко, Э.П. Суrowой // Тез. Докл Международной конференции "Физико - химические процессы в неорганических материалах" Кемерово, 2001. Т. 3. С. 107.
3. Расматова, С.В. Формирование под действием света гетеросистем "азид свинца - свинец" / С.В. Расматова, Э.П.Суrowой, Ю.А. Захаров, Л.Н. Бугерко, С.М. Сирик, Л.И. Шурыгина // Журнал научной и прикладной фотографии. Т. 46. № 3. 2001. С. 1-9.
4. Расматова, С.В., Формирование твердофазного продукта фотолиза азид свинца / С.В. Расматова, В.В. Романова, Е.В. Благун //Труды XXIX научной конференции студентов и молодых ученых КемГУ, Кемерово, 2002. С. 335 -337..
5. Расматова, С.В. Формирование твердофазного продукта фотохимического разложения гетеросистем "азид свинца - металл"// Труды XXIX научной конференции студентов и молодых ученых КемГУ. Кемерово, 2002. С.337 -339.
6. Расматова, С.В. Закономерности формирования твердофазного продукта фотолиза гетеросистем "азид свинца -металл (Cd, Ni, Pb)// Материалы XL Международной конференции "Студент и научно - технический прогресс" Новосибирск, 2002, С 184
7. Расматова, С.В. Фотолиз гетеросистем " $\text{PbN}_6(\text{Aб})$  -  $\text{CdTe}$ "// Материалы конф. "Ломоносов - 2002". Москва, 2002. Т.2. С.-284.
8. Расматова, С.В.. Исследование фотолиза систем на основе " $\text{PbN}_6(\text{Aб})$  - полупроводник"/ С.В. Расматова, И.В. Шахова // Материалы XXX апрельской конференции молодых ученых КемГУ . Кемерово, 2003 вып. 3. Т.2 С. 155-156.
9. Расматова, С.В. Изучение закономерностей формирования продуктов фотолиза азид свинца// Материалы XLI Международной конференции "Студент и научно - технический прогресс" Новосибирск, 2003, С 119 -120

10. Расматова, С.В. Фотолиз гетеросистем " $\text{PbN}_6(\text{Aб}) - \text{Cu}_2\text{O}$ "// Сборник трудов второй областной научной конференции "Молодые ученые Кузбассу" Кемерово, 2003. С. 175 - 177.
11. Расматова, С.В. Формирование продуктов фотолиза гетеросистем азид свинца - оксид меди (I). // Сборник трудов второй областной научной конференции "Молодые ученые Кузбассу" Кемерово, 2003.. С. 170 -172.
12. Расматова, С.В., Определение кинетических параметров фотолиза азид свинца / С.В. Расматова, Л.И. Шурыгина// Сборник трудов второй областной научной конференции "Молодые ученые Кузбассу" Кемерово, 2003. С.174-175.
13. Расматова, С.В. Фотолиз гетеросистем "азид свинца - полупроводник ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CdTe}$ )"// Тез. Докл. Четвертой всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и полупроводниковой опто - и нано-электронике. Санкт - Петербург, 2002. С. 34.
14. Расматова, С.В. Закономерности формирования твердофазного продукта фотолиза гетеросистем "азид свинца - металл " / С.В. Расматова, Э.П. Суровой , Ю.А. Захаров, Л.Н. Бугерко // Материаловедение. № 9. 2002. С. 27 -33.
15. Расматова, С.В. Влияние продуктов разложения на фотолиз азид свинца/ С.В. Расматова, Э.П. Суровой, Ю.А. Захаров, Л.Н. Бугерко // Материалы. 12th International Conference on Radiation Physics and Chemistry of Inorganic Materials. Томск, 2003. С 423-427.
16. Расматова С.В., Исследование закономерностей формирования продуктов фотолиза гетеросистем азид свинца - оксид меди (I) / С.В. Расматова, Э.П. Суровой, Л.Н. Бугерко // Материаловедение. № 7. 2003. С 18 - 24.
17. Расматова, С.В. Исследование процесса фотолиза гетеросистем « $\text{PbN}_6(\text{Aб}) - \text{Cu}_2\text{O}$ » // Материалы II — Всероссийской конференции молодых ученых «Материаловедение, технологии и экология в третьем тысячелетии». Томск, 2003. С. 150.
18. Расматова, С.В. Образование продуктов при фотохимическом разложении азид свинца// Материалы II - Всероссийской конференции молодых ученых «Материаловедение, технологии и экология в третьем тысячелетии». Томск, 2003. С. 152.